

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-273753

(43)Date of publication of application : 08.10.1999

(51)Int.Cl. H01M 14/00
H01L 31/04

(21)Application number : 10-077600

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 25.03.1998

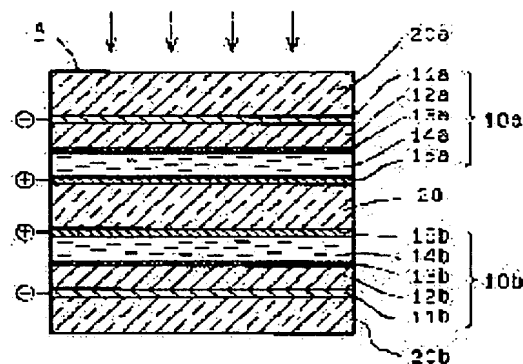
(72)Inventor : NAKAMURA KAZUHIKO

(54) COLORING MATTER SENSITIZING TYPE PHOTOCELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coloring matter sensitizing type photocell (a solar cell for example) capable of enhancing photoelectric conversion efficiency and increasing power supply amount per unit area.

SOLUTION: A photoelectric conversion layer 10a formed by stacking an electrode layer 11a, a semiconductor layer 12a made of metal oxide in which a photo sensitizing coloring matter 13a is adsorbed, an electrolyte layer 14a, and an electrode layer 15a in order, and a photoelectric conversion layer 10b formed by stacking an electrode layer 11b, a semiconductor layer 12b made of metal oxide in which a photo sensitizing coloring matter 13b is adsorbed, an electrolyte layer 14b, and an electrode layer 15b in order are alternately stacked in at least two layers on each side of a light transmitting insulating substrate 20. The electrode layer 15b on the opposite side the most distant from the light incident side (the arrow direction) is preferable to be composed of a reflective electrode layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE LEFT BLANK

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-273753

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

D

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-77600

(22) 出願日 平成10年(1998)3月25日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 中村 一彦

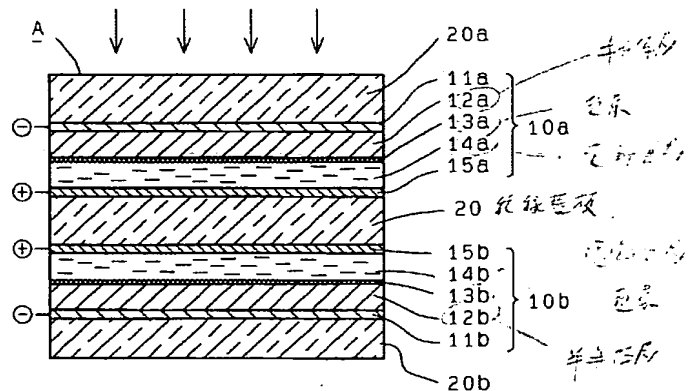
京都市南区上鳥羽上鬨子町2-2 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 色素増感型光電池

(57) 【要約】

【課題】 光電変換効率を向上させるとともに、単位面積当たりの電力供給量を増大させた色素増感型光電池（例えば太陽電池）を提供する。

【解決手段】 電極層11a、光増感色素13aを吸着した金属酸化物からなる半導体層12a、電解質層14a、電極層15aの順に積層されてなる光電変換層10aと、電極層11b、光増感色素13bを吸着した金属酸化物からなる半導体層12b、電解質層14b、電極層15bの順に積層されてなる光電変換層10bとが、光透過性の絶縁基板20を挟んで、少なくとも2層交互に積層されている。なお、光の入射側（矢印方向）から最も離れた反対側の電極層15bは、反射性の電極層からなるものが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極層、光増感色素を吸着した金属酸化物からなる半導体層、電解質層、電極層の順に積層されてなる光電変換層が、光透過性の絶縁基板を挟んで、少なくとも 2 層交互に積層されていることを特徴とする色素増感型光電池。

【請求項 2】 光の入射側から最も離れた反対側の電極層が、反射性の電極層からなることを特徴とする請求項 1 に記載の色素増感型光電池。

【請求項 3】 反射性の電極層が、耐蝕性の導電金属からなることを特徴とする請求項 2 に記載の色素増感型光電池。

【請求項 4】 光増感色素が、ルテニウム金属錯体からなることを特徴とする請求項 1、2、3 のいずれか 1 項に記載の色素増感型光電池。

【請求項 5】 金属酸化物が、酸化チタンからなることを特徴とする請求項 1、2、3、4 のいずれか 1 項に記載の色素増感型光電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光電変換効率を向上させた色素増感型光電池に関する。

【0002】

【従来の技術】太陽電池のような光電池としては、シリコン半導体を用いた P-n 接合の光電池が広く使用されている。

【0003】このような光電池に用いるシリコン半導体は、光電池の光電変換効率を上げるために、高度に純粋で且つ規則性でなければならない。しかし、シリコン半導体及び光電池を製造するには多大のエネルギーを必要とし、製造コストが高くなる。また、このようなシリコン半導体を用いた太陽電池は、非直射日光又は曇天の条件下で急激に光電変換効率が低下する。

【0004】そこで、例えば、特開平 1-220380 号公報には、多孔質で結晶型の酸化チタンのような金属酸化物からなる半導体に、ルテニウム金属錯体のような光増感色素を吸着させた材料を用いた色素増感型の光電池（例えば太陽電池）が提案されている。

【0005】上記色素増感型の光電池は、具体的には、図 3 に示すように、透明ガラス板のような絶縁基板 17 に透明電極層 11 を形成し、この電極層 11 上に上記のような光増感色素 13 を吸着した半導体層 12 を形成してなる電極基板を作用電極とし、対電極として透明ガラス板のような絶縁基板 16 に透明電極層 15 を形成してなる電極基板を用い、これ等の電極間に電解質溶液を封入して作製される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】この種の従来提案の色素増感型光電池は、各材料層を適切に選ぶことにより、光電変換効率は 7% 程度に達し、耐蝕性もよく、その寿

命も比較的高く 20 年程度と推定されている。

【0007】ところが、光電変換効率は未だ充分とはいえず、例えば、太陽電池として屋根などに設置して十分な電力を供給するには、設置面積を十分に広くとらねばならず、多くの場合、設置面積が制限されており、単位面積当たりの電力供給量の増大が必要である。

【0008】本発明は、上記の問題を解決するもので、その目的とするところは、光電変換効率を向上させるとともに、単位面積当たりの電力供給量を増大させた色素増感型光電池（例えば太陽電池）を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項 1 に係る発明では、電極層、光増感色素を吸着した金属酸化物からなる半導体層、電解質層、電極層の順に積層されてなる光電変換層が、光透過性の絶縁基板を挟んで、少なくとも 2 層交互に積層されていることを特徴とする色素増感型光電池が提供される。

【0010】請求項 2 に係る発明では、光の入射側から最も離れた反対側の電極層が、反射性の電極層からなることを特徴とする請求項 1 に記載の色素増感型光電池が提供される。

【0011】請求項 3 に係る発明では、反射性の電極層が、耐蝕性の導電金属からなることを特徴とする請求項 2 に記載の色素増感型光電池が提供される。

【0012】請求項 4 に係る発明では、光増感色素が、ルテニウム金属錯体からなることを特徴とする請求項 1、2、3 のいずれか 1 項に記載の色素増感型光電池が提供される。

【0013】請求項 5 に係る発明では、金属酸化物が、酸化チタンからなることを特徴とする請求項 1、2、3、4 のいずれか 1 項に記載の色素増感型光電池が提供される。

【0014】以下、図面を参照しながら、本発明を詳しく説明する。図 1 は、本発明の色素増感型光電池の一例を示す断面図である。図 1 において 10a 及び 10b は光電変換層であって、光電変換層 10a は、電極層 11a と光増感色素 13a を吸着した金属酸化物からなる半導体層 12a と電解質層 14a と電極層 15a の順に積層されてなる。また、光電変換層 10b は、電極層 11b と光増感色素 13b を吸着した金属酸化物からなる半導体層 12b と電解質層 14b と電極層 15b の順に積層されてなる。

【0015】そして、上記光電変換層 10a と光電変換層 10b とが、光透過性の絶縁基板 20 を挟んで、2 層交互に積層されて、本発明の色素増感型光電池 A が構成されている。なお、20a 及び 20b は、光透過性の絶縁基板であって、電極層 11a 及び 11b を支持するとともに、この電極層 11a 及び 11b を保護するために設けられている。

【0016】上記絶縁基板20、20a及び20bは、光を十分に透過させるために、一般に、フロートガラスなどの透明なガラス板或いはポリエステル（PET）、ポリカーボネートなどの透明なプラスチック板（全光線透過率が60%以上、好ましくは85%以上）のものが使用される。なお、光の入射側（表側）から最も離れた反対側（裏側）の絶縁基板20bは、光を透過させる必要はないので、不透明なガラス板、プラスチック板、セラミック板、金属板を使用してもよい。

【0017】上記光電変換層10a、10bを構成する電極層11a、11bは、通常、絶縁基板20a、20bの表面に形成される。また、光電変換層10a、10bを構成する電極層15a、15bは、通常、絶縁基板20の表面に形成される。これ等の電極層11a、15a、11b、15bとしては、光を十分に透過させるために、一般に、透明導電層とされる。

【0018】このような透明導電層としては、主に、酸化錫（TCO）、フッ素をドーブした酸化錫（TCO）、酸化インジウム（ICO）、フッ素をドーブした酸化錫（TCO）、酸化錫をドーブした酸化インジウム（ITO）、アンチモンをドーブした酸化錫（ATO）、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛（AZO）など、全光線透過率が60%以上、好ましくは85%以上で、表面抵抗が $10\Omega/\text{cm}^2$ 以下のものが使用される。なお、光の入射側（表側）から最も離れた反対側（裏側）の電極層11bは、光を透過させる必要はないので、不透明な導電層や導電金属板を使用してもよい。

【0019】特に、光の入射側から最も離れた反対側の電極層11bは、反射性の電極層からなるものが好ましい。このような反射性の電極層としては、白金、金、銀、チタン、バナジウム、クロム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、パラジウム、タンタル、タングステンなどの耐蝕性の金属、パラジウム（80重量%）-白金（20重量%）、チタン（50重量%）-ジルコニウム（50重量%）、白金（50重量%）-金（40重量%）-パラジウム（10重量%）などの耐蝕性の合金が使用される。この中でも、白金、金及び銀が好ましい。特に、白金は、導電性、反射性及び耐蝕性に優れ且つこれと接する電解質層の電子移動仲介物質の還元速度を増大させる電極触媒としても作用するので、好適に使用される。

【0020】絶縁基板20a、20b及び20上に、透明導電層或いは不透明導電層からなる電極層11a、15a、11b、15bを形成するには、主に、スパッタリング法、真空蒸着法、化学蒸着法（CVD法）が採用される。また、絶縁基板上に、透明導電層或いは不透明導電層を形成し得る金属塩や有機金属化合物を含む溶液を塗布し、乾燥し、焼成などの熱処理や活性光線などの電磁波を照射することにより形成することもできる。

【0021】なお、電極層11a、15a、11b、1

5bとしては、透明ガラス板上に酸化錫をドーブした酸化インジウム（ITO）の膜を形成した透明導電性ガラス板、透明ガラス板上にフッ素をドーブした酸化錫（TCO）の膜を形成した透明導電性ガラス板が市販されており、このような透明導電性ガラス板を使用してもよい。

【0022】また、金属酸化物からなる半導体層12a、12bとしては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化タングステン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドニウム等の公知の半導体を使用される。特に、半導体特性が良く、耐食性、安定性及び安全性の点から酸化チタンからなる半導体が好適である。

【0023】上記金属酸化物からなる半導体層12a、12bは、通常、絶縁基板20a、20b及び20上に形成された透明導電層或いは不透明導電層上に、半導体前駆物を形成し、これを加熱焼成するか或いは紫外線を照射することにより形成される。

【0024】ここで、半導体前駆物とは、最終的に得られる半導体の前段階の状態を意味し、上記金属酸化物からなる半導体を形成し得る金属アルコキシド及びその縮合物、金属錯体、金属有機酸塩から選ばれた少なくとも1種の化合物を含む溶液を加水分解し乾燥することにより形成された半導体前駆物が好適である。

【0025】例えば、酸化チタンからなる半導体を得ようとするときは、この半導体前駆物としては、チタンエトキシド、チタンテトライソプロポキシドのような金属アルコキシド、このような金属アルコキシドを加水分解重縮合させた縮合物、或いはチタンアセチルアセトネートのような金属錯体、オクチル酸チタンのような金属有機酸塩を原料とし、これ等の溶液を加水分解し乾燥することにより形成されたものが使用される（ゾル-ゲル法）。

【0026】その他の半導体前駆物として、上記金属酸化物からなる半導体を形成し得る半導体のコロイドや微粒子、例えば酸化チタンのような金属酸化物のコロイドや微粒子を分散させた懸濁液を塗布し乾燥させたもの（コロイド法）、或いは物理蒸着法、気相成長法、電着法などで半導体前駆物の膜を形成したものが使用される。

【0027】半導体前駆体として、金属アルコキシドを使用した場合は、この金属アルコキシドをメタノールやエタノールのようなアルコール溶媒中で加水分解し、これをスピンコート法やディップコート法により、絶縁基板等の基板に形成された透明導電層の上に塗布し乾燥させることにより、半導体前駆物層を形成する。なお、塗布したときの濡れを良くし、ひび割れを防止するために、ポリオキシエチレンアルキルエーテルやポリエチレングリコール脂肪酸エステルのような非イオン系界面活性剤、ポリエチレンオキサ이드やポリエチレングリコー

ルのようなバインダーを10～40重量%程度加えるのが好ましい。

【0028】その後、酸化チタンの半導体前駆物の場合は、これを約450℃～600℃で約30分～1時間程度加熱焼成するか、或いは照射量50mJ/cm²～2J/cm²程度の紫外線を照射することにより、膜状の多孔質で結晶型の酸化チタンからなる半導体層が形成される。このような加熱焼成の条件或いは紫外線照射の条件により、半導体前駆物の反応、焼結、結晶化などが促進され、絶縁基板に形成された透明導電層の上に最終的な金属酸化物からなる半導体層が形成される。半導体層の厚みは、一般に、5～50μm、好ましくは10～20μmとされる。

【0029】ここで、酸化チタンのような金属酸化物からなる半導体層のラフネスファクター（表面粗さ係数）は、通常、10～1000のものが使用される。ラフネスファクター（表面粗さ係数）は、半導体層の実際の表面積/半導体層の表面積の比で表される。

【0030】特に、半導体前駆物層として、金属アルコキシド及びその縮合物、金属錯体、金属有機酸塩から選ばれた少なくとも1種の化合物を含む溶液を加水分解し乾燥することにより形成された半導体前駆物を使用すると、得られる半導体層の組成が均一になり結晶サイズが小さくなり、電流が流れやすくなるなどの利点がある。

【0031】そして、上記金属酸化物からなる半導体層12a、12bの表面域には、光電変換の際の光（例えば太陽光）による感度を向上させるために、光増感色素13a、13bが電荷キャリアーとして吸着されている。このような光増感色素13a、13bとしては、可視光領域又は/及び赤外光領域に吸収を持つもので、金属錯体と有機色素が使用される。

【0032】金属錯体としては、ルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛などの金属錯体、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、クロロフィル誘導体、ヘミンなどがある。これ等の金属錯体は、光増感効果や耐久性に優れており好適である。特に、ルテニウム金属錯体により好結果が得られる。

【0033】ルテニウム金属錯体の具体例としては、RuL₂(CN)₂、RuL₂(SCN)₂、RuL₂(H₂O)₂及びRuL₂(CN)などが挙げられる。但し、Lは、2、2'-ビピリジル-4、4'-ジカルボキシレートなどであり、例えば、ルテニウム-シス-ジシアノ-ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート、ルテニウム-シス-ジチオシアノ-ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート、ルテニウム-シス-ジアクア-ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート及びルテニウム-シアノ-トリス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレートなどが好適に使用される。

【0034】また、有機色素としては、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素（日本感光色素研究所製のNK1194、NK3422など）、メロシアニン系色素（日本感光色素研究所製のNK2426、NK2501など）、キサントゲン系色素（ウラニン、エオシン、ローズベンガル、ローダミンB、ジブロムフルオレセインなど）、トリフェニルメタン系色素（マラカイトグリーン、クリスタルバイオレットなど）が挙げられる。

【0035】特に、分子中のカルボキシル基、カルボキシアルキル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、スルホン基、カルボキシアルキル基等の官能基を有するものは、良好な吸着が行われるので好ましい。

【0036】金属酸化物からなる半導体層12a、12bの上に光増感色素13a、13bを吸着させるには、公知の方法が採用される。例えば、上記の光増感色素をエタノール、トルエン、ジメチルホルムアミド等の溶媒に溶解し、この溶液を上記半導体層の上に塗布し乾燥させることにより、光増感色素を吸着させる。光増感色素は半導体の表面域に化学吸着されるか、単に吸着される。また、半導体層が形成された基板を光増感色素の溶液中で溶剤の沸点で加熱還流することにより吸着させることもできる。

【0037】また、電解質層14a、14bとしては、通常、電解質溶液が使用される。その他、ゲル状或いは固体の電解質も使用可能である。電解質溶液は、特に限定されないが、I⁻/I₃⁻、Br⁻/Br₃⁻、キノン/ハイドロキノンの酸化還元系（レドックス対）を含む溶液や電子を運搬する遷移金属錯体溶液が挙げられる。具体的には、I⁻/I₃⁻の場合、ヨウ素とヨウ素のアンモニウム塩とを、アセトニトリル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エタノールなどの溶媒に溶解させた溶液が使用される。電解質層厚さは、一般に1～50μmとされる。

【0038】このような電解質層14a、14bを形成するには、通常、光増感色素13bを吸着した半導体層12aと電極層15aとの間及び光増感色素13bを吸着した半導体層12bと電極層15bとの間に、電解質溶液を入れ、側面をエポキシ系熱硬化性樹脂やアクリル系紫外線硬化樹脂や水ガラスなどのシーリング剤で封止して形成される。

【0039】こうして、光電変換層10a及び10bが、光透過性の絶縁基板20を挟んで、2層交互に積層されてなる本発明の色素増感型光電池Aが構成される。この場合、光（太陽光など）は、矢印で示す表側から入射される。

【0040】なお、光電変換層10aと光電変換層10bとは、互いに表裏が逆向きに配置されているが、光電変換層10a及び10bは、表裏がどの様な向きに配置されていてもよい。また、光（太陽光など）の入射側

（表側）から最も離れた反対側（裏側）の絶縁基板20

b或いは電極層11bが、光透過性の場合、光（太陽光など）の入射は裏側から行うこともできる。また、光電変換層は、光透過性の絶縁基板を挟んで、2層交互に積層されているものに限らず、3層以上が交互に積層されていてもよい。

【0041】図2は、本発明の色素増感型光電池の他の例を示す断面図である。図2において10a、10b、10c及び10dは光電変換層であって、光電変換層10aは、電極層11aと光増感色素13aを吸着した金属酸化物からなる半導体層12aと電解質層14aと電極層15aの順に積層されてなる。また、光電変換層10bは、電極層11bと光増感色素13bを吸着した金属酸化物からなる半導体層12bと電解質層14bと電極層15bの順に積層されてなる。

【0042】また、光電変換層10cは、電極層11cと光増感色素13cを吸着した金属酸化物からなる半導体層12cと電解質層14cと電極層15cの順に積層されてなる。また、光電変換層10dは、電極層11dと光増感色素13dを吸着した金属酸化物からなる半導体層12dと電解質層14dと電極層15dの順に積層されてなる。

【0043】そして、上記光電変換層10aと光電変換層10bと光電変換層10cと光電変換層10dとが、光透過性の絶縁基板20を挟んで、4層交互に積層されて、本発明の色素増感型光電池Bが構成されている。なお、20a及び20bは、光透過性の絶縁基板であって、電極層11a及び11bを支持するとともに、この電極層11a及び11bを保護するために設けられている。

【0044】各光電変換層10a、10b、10c及び10dにおいて、各電極層11a、11b、11c及び11dの形成方法、各光増感色素13a、13b、13c及び13dを吸着した金属酸化物からなる半導体層12a、12b、12c及び12dの形成方法、各電解質層14a、14b、14c及び14dの形成方法及び各電極層15a、15b、15c及び15dの形成方法は、図1の説明の際に説明した方法と同様な方法で行われるので、ここではその説明を省略する。

【0045】なお、光電変換層10aと光電変換層10bと光電変換層10cと光電変換層10dとは、いずれも表裏が同じ向き配置されているが、これ等の光電変換層10a、10b、10c及び10dは、表裏がどのような向きに配置されていてもよい。また、光（太陽光など）の入射側（表側）から最も離れた反対側（裏側）の絶縁基板20d或いは電極層11dが光透過性の場合、光（太陽光など）の入射は裏側から行うこともできる。

【0046】（作用）このように構成された本発明の色素増感型光電池（太陽電池）A及びBにおいて、矢印方向から光（太陽光）が照射されると、光増感色素13

a、13b、13c及び13dは可視領域の光を吸収して励起する。この励起によって発生する電子は半導体層12a、12b、12c及び12dに注入され、次いで作用電極である電極層11a、11b、11c及び11dに移動する。

【0047】そして、この電極層11a、11b、11c及び11dに移動した電子は、電極層11a、11b、11c及び11dから送り出されリード線（図は省略）を通り、対電極である電極層15a、15b、15c及び15dへ移動する。そして、この電極層15a、15b、15c及び15dへ移動した電子は、電解質溶液14a、14b、14c及び14dの中の酸化還元系を還元する。

【0048】一方、半導体層12a、12b、12c及び12dに電子を移動させた光増感色素13a、13b、13c及び13dは、酸化体の状態になっているが、この酸化体は電解質溶液14a、14b、14c及び14dの中の酸化還元系によって還元され、元の状態に戻る。このようにして電子が流れ、光電池（太陽電池）として作用する。

【0049】ここで、本発明の色素増感型光電池（太陽電池）のように、電極層、光増感色素を吸着した金属酸化物からなる半導体層、電解質層、電極層の順に積層されてなる光電変換層が、光透過性の絶縁基板を挟んで、少なくとも2層交互に積層されていると、表側から入射する光（太陽光）は、それぞれの光電変換層を表面側から反対側へと透過して、それにより、それぞれの光電変換層に電子が流れ、それぞれの光電変換層が光電池（太陽電池）として作用する。

【0050】それゆえ、最初の光電変換層（10a）で吸収されなかった光（太陽光）は、次の光電変換層（10b）で吸収される。さらに、吸収されなかった光（太陽光）は、その次の光電変換層（10c）で吸収される。さらに、吸収されなかった光（太陽光）は、その次の光電変換層（10d）で吸収される。したがって、本発明の色素増感型光電池（太陽電池）によれば、光（太陽光）の利用効率が高くなり、光電変換効率が向上する。

【0051】特に、光（太陽光）の入射側から最も離れた反対側の電極層が、反射性の電極層からなる場合は、それぞれの光電変換層を透過した光（太陽光）は、この反射性の電極層で反射されて、それぞれの光電変換層を反対側から表面側へと逆の経路をたどり、それぞれの光電変換層で吸収される。したがって、光（太陽光）の利用効率がさらに高くなり、光電変換効率がさらに向上する。

【0052】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例及び比較例を挙げ、本発明の利点を説明する。

（実施例1）この実施例では、図1に示すような光電池

Aを作製する。

<電極層11a、11b及び15a、15bの作製>透明ガラス板20aの片面に、フッ素をドーブした酸化錫層11aを形成した市販の透明導電性ガラス板(11a/20a)(1cm角)を用意した。また、別に、透明ガラス板20bの片面に、スパッタリング法により、厚さ0.3μmの白金層11bを形成した反射性の導電性ガラス板(11b/20b)(1cm角)を用意した。

【0053】さらに、別に、透明ガラス板20の両面に、フッ素をドーブした酸化錫層15aと15bとそれぞれ形成した市販の透明導電性ガラス板(15a/20/15b)(1cm角)を用意した。なお、この透明導電性ガラス板(15a/20/15b)は、光透過性の絶縁基板20として併用する。

<チタン半導体層12a、12bの形成>上記透明導電性ガラス板(11a/20a)のフッ素ドーブ酸化錫層11a面に、下記の方法で、酸化チタン半導体層12aを形成して、酸化チタン半導体層12aを有する透明導電性ガラス板(12a/11a/20a)を作製した。

【0054】また、別に、上記反射性の導電性ガラス板(11b/20b)の白金層ドーブ酸化錫層11b面に、同様な方法で、酸化チタン半導体層12bを形成して、酸化チタン半導体層12bを有する透明導電性ガラス板(12b/11b/20b)を作製した。

【0055】なお、上記酸化チタン半導体層の形成方法は、次の通りである

酸化チタン粉末(デグサ社製のP-25)25重量%と、界面活性剤(ポリオキシエチレンオレイルエーテル(第一工業製薬社製のノイゲンEA170)5重量%と、水70重量%とを、サンドミルで混合分散して、酸化チタン分散液を調製した。この酸化チタン分散液中の酸化チタン粒子の平均粒径は200μmであった。

【0056】この酸化チタン分散液100重量部に対し、ポリエチレングリコール(三洋化成社製のPEG4000S)10%水溶液10重量部を添加して粘度を調整し、これをバーコートにより、前記透明導電性ガラス板(11a/20a)のフッ素をドーブした酸化錫層11a面に塗布し乾燥した。これを電気炉に入れて、空气中で450℃30分間加熱焼結させて、多孔質の酸化チタンからなる半導体層12aを形成した。この半導体層12aの厚さは10μm、ラフネスファクター(表面粗さ係数)は700であった。

【0057】また、別に、前記反射性の導電性ガラス板(11b/20b)を用い、上記と同様な方法で、多孔質の酸化チタン半導体層12bを形成した。この半導体層12bの厚さは10μm、ラフネスファクター(表面粗さ係数)は700であった。

【0058】<酸化チタン半導体層への光増感色素13a、13bの吸着>光増感色素を吸着させる前に、上記半導体層12aを形成した透明導電性ガラス板(12a

/11a/20a)を、2molの四塩化チタン(TiCl₄)の水溶液に浸し、一昼夜放置した後、空气中で450℃の温度で、30分間加熱処理した。

【0059】この半導体層12aを形成した透明導電性ガラス板(12a/11a/20a)を、下記の方法で合成したルテニウム金属錯体からなる光増感色素[ルテニウム-シス-ジチオシアノービス(2,2'-ビビリジル-4,4'-ジカルボキシレート)]の3×10⁻⁴molエタノール溶液中に3時間浸漬した後、取り出し、空气中で乾燥して、酸化チタン半導体層12aの表面域に、深紅色の光増感色素13aを吸着させた。

【0060】また、別に、前記半導体層12bを形成した反射性の導電性ガラス板(12b/11b/20b)を用い、上記と同様な方法で、酸化チタン半導体層12bの表面域に、深紅色の光増感色素13bを吸着させた。

【0061】なお、上記光増感色素の合成方法は、次の通りである。RuL₂Cl₂・2H₂O(但し、Lは、2,2'-ビビリジル-4,4'-ジカルボキシレートである)を、ジメチルホルムアミドに溶解した後、水酸化ナトリウムを加える。これに、チオシアン酸ナトリウム(NaSCN)を水に溶解した水溶液を加えて混合し、窒素雰囲気中で6時間加熱還流して反応を行う。

【0062】得られた反応溶液を冷却した後、溶媒を蒸発させ、残った固形物(生成物)を水に溶解して濾過する。この濾液を過塩素酸(HClO₄)でpH2.5に調整し、洗浄、乾燥して、目的の光増感色素[ルテニウム-シス-ジチオシアノービス(2,2'-ビビリジル-4,4'-ジカルボキシレート)]を合成した。

【0063】<電解質層14a、14bの形成>電解質溶液として、テトラプロピルアンモニウムアイオダイド[(C₄H₉)₄N⁺I⁻]とヨウ素とを、それぞれ濃度が前者0.46モル、後者0.06モルとなるように、アセトニトリル:酸化エチレン=1:4(体積比)の混合溶媒に溶解したものを、次のような方法で光電池を作製する際に、電解質層14a、14bを形成した。この電解質層14a、14bの厚さは、いずれも10μmである。

【0064】<光電池Aの作製>上記光増感色素吸着の半導体層を有する透明導電性ガラス板(14a/13b/12b/11b/20b)上に、幅1mmの枠状に、エポキシ系熱硬化型接着剤(三井東洋化学社製のストラクボンド)を塗布し、この接着剤で囲まれた枠内に、上記電解質溶液14bを滴下し、これに前記透明導電性ガラス板(15a/20/15b)を重ねて貼り合わせた。

【0065】さらに、上記透明導電性ガラス板(15a/20/15b)上に、幅1mmの枠状に、エポキシ系熱硬化型接着剤(三井東洋化学社製のストラクボンド)を塗布し、この接着剤で囲まれた枠内に、上記電解

質溶液14aを滴下し、これに前記光増感色素吸着の半導体層を有する透明導電性ガラス板(14a/13a/12a/11a/20a)を重ねて貼り合わせ、これをオープン中で100℃の温度で3時間加熱硬化させて、光電池Aを作製した。なお、上記光電池Aの作製の際に、各電極層にリード線を取り付けた。

【0066】この光電池Aは、図1に示すように、光電変換層10aと光電変換層10bとが、光透過性の絶縁基板20を挟んで、2層交互に積層され、その表面及び裏面とがそれぞれ光透過性の絶縁基板20a及び20bにより保護されてなるものである。この光電池Aの受光面積は0.8cm²mmである。

【0067】<光電池Aの性能測定>この光電池Aの各電極層のリード線を並列に接続し、この光電池Aを用いて、表側(矢印方向)から、ソーラシミュレーター(A M1.5、96mW/cm²)を用いて、電池性能を測定したところ、光電変換効率は13%に達し、最大電力は8.5mWであった。

【0068】(実施例2)この実施例では、図2に示すような光電池Bを作製する。

<各種基板の作製>透明ガラス板20aの片面にフッ素ドーパ酸化錫層15aを形成した市販の透明導電性ガラス板(15a/20a)(1cm角)を用意した。また、別に、透明ガラス板20bの片面にフッ素ドーパ酸化錫層11dを形成した市販の透明導電性ガラス板(15d/20d)のフッ素ドーパ酸化錫層11d上に、光増感色素吸着の半導体層を有する透明導電性ガラス板(13d/12d/11d/20d)(1cm角)を用意した。

【0069】さらに、別に、透明ガラス板20の両面にフッ素ドーパ酸化錫層11aと15bとそれぞれ形成した市販の透明導電性ガラス板(15a/20/15b)のフッ素ドーパ酸化錫層11a上に、光増感色素吸着の半導体層を有する透明導電性ガラス板(13d/12a/11a/20/15b)(1cm角)を用意した。また、同様にして、光増感色素吸着の半導体層を有する透明導電性ガラス板(13b/12b/11b/20/15c)(1cm角)を用意した。また、同様にして、光増感色素吸着の半導体層を有する透明導電性ガラス板(13b/12b/11b/20/15c)(1cm角)を用意した。

【0070】なお、上記各半導体層の形成及び各半導体層への光増感色素の吸着は、いずれも実施例1に記載した方法と同様な方法で行った。上記光増感色素吸着の半導体層を有する透明導電性ガラス板は、いずれも光透過性の絶縁基板20として併用する。

【0071】<電解質層14a、14b、14c、14bの形成>電解質溶液として、テトラプロピルアンモニウムアイオダイド[(C₄H₉)₄N]⁺とヨウ素とを、それぞれ濃度が前者0.46モル、後者0.06モルと

なるように、アセトニトリル：酸化エチレン=1：4(体積比)の混合溶媒に溶解したものを、次のような方法で光電池を作製する際に、電解質層14a、14b、14c、14bを形成した。この電解質層14a、14b、14c、14bの厚さは、いずれも10μmである。

【0072】<光電池Bの作製>上記光増感色素吸着の半導体層を有する透明導電性ガラス板(13d/12d/11d/20d)上に、幅1mmの枠状に、エポキシ系熱硬化型接着剤(三井東圧化学社製のストラクトボン)を塗布し、この接着剤で囲まれた枠内に、上記電解質溶液14dを滴下し、これに前記光増感色素吸着の半導体層を有する透明導電性ガラス板(13c/12c/11c/20/15d)を重ねて貼り合わせた。

【0073】さらに、上記光増感色素吸着の半導体層を有する透明導電性ガラス板(13b/12b/11b/20/15c)上に、幅1mmの枠状に、エポキシ系熱硬化型接着剤(三井東圧化学社製のストラクトボン)を塗布し、この接着剤で囲まれた枠内に、上記電解質溶液14cを滴下し、これに前記光増感色素吸着の半導体層を有する透明導電性ガラス板(13b/12b/11b/20/15c)を重ねて貼り合わせた。

【0074】さらに、上記光増感色素吸着の半導体層を有する透明導電性ガラス板(13b/12b/11b/20/15c)上に、幅1mmの枠状に、エポキシ系熱硬化型接着剤(三井東圧化学社製のストラクトボン)を塗布し、この接着剤で囲まれた枠内に、上記電解質溶液14bを滴下し、これに前記光増感色素吸着の半導体層を有する透明導電性ガラス板(13a/12a/11a/20/15b)を重ねて貼り合わせた。

【0075】さらに、上記光増感色素吸着の半導体層を有する透明導電性ガラス板(13a/12a/11a/20/15b)上に、幅1mmの枠状に、エポキシ系熱硬化型接着剤(三井東圧化学社製のストラクトボン)を塗布し、この接着剤で囲まれた枠内に、上記電解質溶液14aを滴下し、これに前記透明ガラス板20aの片面にフッ素ドーパ酸化錫層15aを形成した透明導電性ガラス板(15a/20a)を重ねて貼り合わせ、これをオープン中で100℃の温度で3時間加熱硬化させて、光電池Bを作製した。なお、上記光電池Bの作製の際に、各電極層にリード線を取り付けた。

【0076】この光電池Bは、図2に示すように、光電変換層10aと光電変換層10bと光電変換層10cと光電変換層10dが、各光透過性の絶縁基板20を挟んで、4層交互に積層され、その表面及び裏面とがそれぞれ光透過性の絶縁基板20a及び20dにより保護されてなるものである。この光電池Bの受光面積は0.8cm²である。

【0077】<光電池Bの性能測定>この光電池Bの各電極層のリード線を並列に接続し、この光電池Bを用い

10

20

30

40

50

て、表側（矢印方向）から、ソーラシュミレーター（AM1.5、96 mW/cm²）を用いて、電池性能を測定したところ、光電変換効率は13%に達し、最大電力は10.5 mWであった。なお、この光電池Bは、裏側から、ソーラシュミレーター（AM1.5、96 mW/cm²）を用いて、電池性能を測定しても、上記と同様な性能を有していた。

【0078】（実施例3）実施例1において、光増感色素13bを吸着した半導体層12bを、フッ素ドーパ酸化錫層15bの表面に形成し、それ以外は実施例1の光電池Aと同様に構成して光電池Cを作製した。この光電池Cの光電変換効率は12%に達し、最大電力は9.0 mWであった。

【0079】（実施例4）実施例1において、光増感色素13aを吸着した半導体層12aを、フッ素ドーパ酸化錫層15aの表面に形成し、それ以外は実施例1の光電池Aと同様に構成して光電池Dを作製した。この光電池Dの光電変換効率は13%に達し、最大電力は9.8 mWであった。

【0080】（実施例5）実施例1において、光増感色素13aを吸着した半導体層12aを、フッ素ドーパ酸化錫層15aの表面に形成し、さらに光増感色素13bを吸着した半導体層12bを、フッ素ドーパ酸化錫層15bの表面に形成し、それ以外は実施例1の光電池Aと同様に構成して光電池Eを作製した。この光電池Eの光電変換効率は11%に達し、最大電力は8.5 mWであった。

【0081】（比較例1）この比較例では、図3に示すような光電池Fを作製する。

<各種基板の作製>透明ガラス板16の片面にフッ素ドーパ酸化錫層15を形成した市販の透明導電性ガラス板（15/20）（1cm角）を用意した。また、別に、透明ガラス板17の片面にフッ素ドーパ酸化錫層11を形成した市販の透明導電性ガラス板（11/17）のフッ素ドーパ酸化錫層11上に、光増感色素吸着の半導体層を有する透明導電性ガラス板（13/12/11/17）（1cm角）を用意した。

【0082】なお、上記半導体層の形成及び半導体層への光増感色素の吸着は、いずれも実施例1に記載した方法と同様な方法で行った。

【0083】<光電池Fの作製>上記光増感色素吸着の半導体層を有する透明導電性ガラス板（13/12/11*

*1/17）上に、幅1mmの棒状に、エポキシ系熱硬化型接着剤（三井東圧化学社製のストラクボンド）を塗布し、この接着剤で囲まれた枠内に、実施例1で使用したのと同じ電解質溶液14を滴下し、これに前記透明導電性ガラス板（15/16）を重ねて貼り合わせ、これをオープン中で100℃の温度で3時間加熱硬化させて、光電池Fを作製した。なお、上記光電池の作製の際に、各電極層にリード線を取り付けた。

【0084】<光電池Fの性能測定>この光電池Fを用いて、表側（矢印方向）から、ソーラシュミレーター（AM1.5、96 mW/cm²）を用いて、電池性能を測定したところ、光電変換効率は7%に達し、最大電力は5.3 mWであり、上記各実施例よりも光電変換効率が劣っていた。

【0085】

【発明の効果】上述の通り、本発明の色素増感型光電池は、光電変換効率が優れ、単位面積当たりの電力供給量が増大する。

【0086】したがって、本発明の色素増感型光電池を、住宅の屋根などの限られた面積部分に設置し、太陽電池として使用すれば、従来のシリコン半導体を用いたP-n接合の光電池に比べて製造コストが安く、しかも非直射日光又は曇天の条件下でも急激に光電変換効率が低下せず、また従来の色素増感型光電池に比べて、大きな電力を供給することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の色素増感型光電池の一例を示す断面図である。

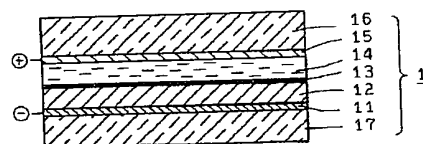
【図2】本発明の色素増感型光電池の他お例を示す断面図である。

【図3】従来の色素増感型光電池の一例を示す断面図である。

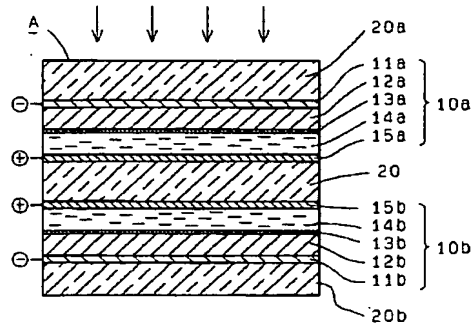
【符号の説明】

| | 色素増感型光電池 |
|-----------------|-----------|
| A、B | 光電変換層 |
| 10a、10b、10c、10d | 電極層 |
| 11a、11b、11c、11d | 半導体層 |
| 12a、12b、12c、12d | 光増感色素 |
| 13a、13b、13c、13d | 電解質層 |
| 14a、14b、14c、14d | 電極層 |
| 15a、15b、15c、15d | 光透過性の絶縁基板 |
| 20、20a、20b | |

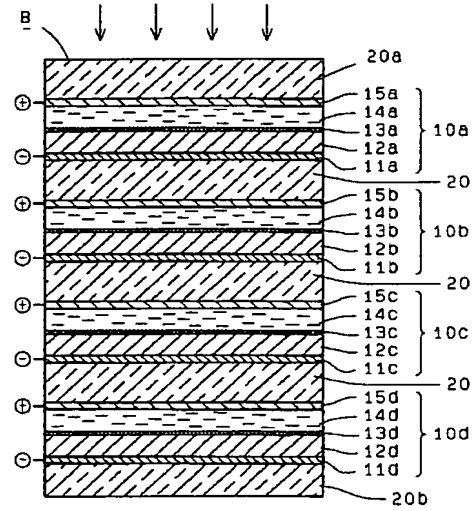
【図3】



【図 1】



【図 2】



THIS PAGE LEFT BLANK